

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 237 070 A3

4(51) C 08 F 210/02  
C 08 F 4/16

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 F / 211 612 6  
(61) 109 224

(22) 15.03.79

(45) 02.07.86

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 2, DD  
(72) Koinzer, Jürgen-Peter, Dr.; Langbein, Ulrich, Dr.; Wurbs, Adolf, Dr., DD  
(73) siehe (72)  
(74) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, FOIP, 4220 Leuna 2, DD

(54) Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger Norbornen-Äthylen-Copolymerer

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger Norbornen-Äthylen-Copolymerer gemäß DD-PS 109 224 mit einer Transparenz größer als 90 %, hohen mechanischen Festigkeiten und sehr guten elektrischen Kennwerten. Für die Herstellung dieser Copolymeren wird zum Titanmischkatalysator gemäß DD-PS 109 224 bei der Katalysatorformierung Norbornen zugesetzt und für die Polymerisation nur das Katalysatorfiltrat verwendet. Neben der Erreichung der Transparenz durch so hergestellte Katalysatoren ist deren Aktivität wesentlich höher als ohne Norbornenbehandlung. Die hergestellten Norbornen-Äthylen-Copolymerisate besitzen auf Grund ihrer Transparenz, guten mechanischen Festigkeiten und sehr guten dielektrischen Kennwerte ein erweitertes Anwendungsgebiet, insbesondere in der Elektrotechnik/Elektronik und Feinmechanik/Optik.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

**Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger Norbornen-Äthylen-Copolymerer unter Verwendung von Ziegler-Natta-Mischkatalysatoren, wobei die Copolymerisation mit Hilfe von Katalysatorsystemen aus Titansalzen der allgemeinen Formel  $TiX_{4-n}(OR)_n$  bzw.  $TiX_3$ , in denen X ein Halogen, vorzugsweise Cl, Br, J bzw. Gemische dieser Halogene, und R eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkyl-Gruppierung darstellen, und n die Werte 0 bis 4 einnimmt, sowie Aluminiumorganylen der allgemeinen Formel  $AlR_{3-m}X_m$ , in der R eine Hydrid-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylalkyl-Gruppierung und X ein Halogen, vorzugsweise Cl, Br, J oder einen Liganden des Typs (OR) bedeuten, wobei R eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppe darstellt und m die Werte 1 oder 2 einnimmt, durchgeführt wird, nach DD-PS 109224, dadurch gekennzeichnet, daß die Titanmischkatalysatoren mit Norbornen bei Temperaturen von 195 K bis 373 K unter Normaldruck zusammengegeben werden, anschließend die Katalysatoralterung bei 273 K bis 373 K während 2 bis 300 Minuten erfolgt und das Katalysatorfiltrat zur Copolymerisation eingesetzt wird.
2. Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger Norbornen-Äthylen-Copolymerer nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Zusammengeben der Katalysatorkomponenten bei Temperaturen von 243 K bis 333 K erfolgt.
3. Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger Norbornen-Äthylen-Copolymerer nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Norbornenkonzentration bei der Katalysatorformierung 0,25 bis 5,00 mol/l beträgt.
4. Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger Norbornen-Äthylen-Copolymerer nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoralterung bei Temperaturen von 293 K bis 353 K erfolgt.
5. Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger Norbornen-Äthylen-Copolymerer nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alterungszeit bei der Katalysatorherstellung 5 bis 180 Minuten beträgt.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger Norbornen-Äthylen-Copolymerer gemäß DD-PS 109224.

Gegenüber den nach o. g. Patentschrift hergestellten Norbornen-Äthylen-Copolymeren besitzen die nach diesem Verfahren hergestellten Copolymeren eine höhere Reinheit und Transparenz, so daß ein erweitertes Anwendungsgebiet in den platanwendenden Industriezweigen, insbesondere in der Elektrotechnik/Elektronik und in der Feinmechanik/Optik, erschlossen wird.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Gemäß DD-PS 109224 ist ein Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger Norbornen-Äthylen-Copolymerer unter Verwendung von Ziegler-Natta-Mischkatalysatoren bekannt, wobei die Copolymerisation mit Hilfe von Katalysatorsystemen aus Titansalzen der allgemeinen Formel  $TiX_{4-n}(OR)_n$  bzw.  $TiX_3$ , in denen X ein Halogen, vorzugsweise Cl, Br, J bzw. Gemische dieser Halogene, und R eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkyl-Gruppierung darstellen, und n die Werte 0 bis 4 einnimmt, sowie Aluminiumorganylen der allgemeinen Formel  $AlR_{3-m}X_m$ , in der R eine Hydrid-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylalkyl-Gruppierung und X ein Halogen, vorzugsweise Cl, Br, J oder einen Liganden des Typs (OR) bedeuten, wobei R eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppe darstellt und m die Werte 1 oder 2 einnimmt, durchgeführt wird. Bei Verwendung dieser Mischkatalysatoren enthält das gebildete Norbornen-Äthylen-Copolymerisat stets einen Anteil an Polyäthylen.

Dieser Anteil steigt mit sinkender Polymerisationstemperatur und führt zu einer Trübung des Copolymerisates und wegen einer schlechten Verträglichkeit von Polyäthylen und Norbornen-Äthylen-Copolymerisaten zur Reduzierung der mechanischen Festigkeit. Niedrige Polymerisationstemperaturen, die eine verstärkte Polyäthylenbildung begünstigen, sind jedoch für die Herstellung hochmolekularer Norbornen-Äthylen-Copolymeren und damit für die Steigerung ihrer mechanischen Festigkeit vorteilhaft. Weiterhin begünstigen tiefe Temperaturen die Ausbildung feinteiliger Suspensionen aus den während der Synthese gebildeten Norbornen-Äthylen-Copolymeren und der Flüssigphase. Dadurch sind gute Voraussetzungen für eine großtechnische Herstellung dieser Copolymeren nach einer relativ einfachen Technologie gegeben.

Weiterhin lassen sich die Titan-Mischkatalysatoren gemäß DD-PS 109224 aus den gebildeten Copolymerisaten durch eine einfache Wäsche, z. B. mit Alkoholen oder Benzin-Alkohol-Gemischen, nicht so weit auswaschen, daß durch sie hervorgerufenen Trübungen vermieden werden. Selbst polyäthylenfreie Norbornen-Äthylen-Copolymerisate lassen sich nach einer derartigen Wäsche nicht zu transparenten Formteilen verarbeiten. Katalysatorpartikel aus Titan-Mischkatalysatoren wirken darüber hinaus in sprödharten Polymeren, zu denen die meisten vinylanalog aufgebauten Norbornen-Äthylen-Copolymeren gehören, bei Schlag-, Stoß-, Biege- und Zugbeanspruchung rißauslösend und führen allgemein zur Verschlechterung der dielektrischen Eigenschaften und der elektrischen Durchschlagsfestigkeit.

Für eine wirkungsvolle Katalysatorauswäsche aus den Copolymeren ist deshalb eine aufwendige, mit hohen Kosten verbundenen Technologie erforderlich.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von vinylanalog aufgebauten Norbornen-Äthylen-Copolymeren mit einer Transparenz größer als 90%, hohen mechanischen Festigkeiten und sehr guten elektrischen Kennwerten.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von transparenten, alterungsbeständigen Norbornen-Äthylen-Copolymeren zu entwickeln. Dabei soll die Bildung von Polyäthylen als Nebenprodukt der Copolymerisation vermieden werden und der Katalysatorrestgehalt durch einfache Copolymerwäsche so niedrig sein, daß die Copolymeren eine Transparenz von über 90% besitzen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung alterungsbeständiger Norbornen-Äthylen-Copolymerer unter Verwendung von Ziegler-Natta-Mischkatalysatoren gelöst, indem die Copolymerisation mit Hilfe von Katalysatorsystemen aus Titansalzen der allgemeinen Formel  $TiX_{4-n}(OR)_n$  bzw.  $TiX_3$ , in denen X ein Halogen, vorzugsweise Cl, Br, J bzw. Gemische dieser Halogene, und R eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkyl-Gruppierung darstellen, und n die Werte 0 bis 4 einnimmt, sowie Aluminiumorganylen der allgemeinen Formel  $AlR_{3-m}X_m$ , in der R eine Hydrid-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylalkyl-Gruppierung und X ein Halogen, vorzugsweise Cl, Br, J oder einen Liganden des Typs (OR) bedeuten, wobei R eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppe darstellt und m die Werte 1 oder 2 einnimmt, durchgeführt wird, wobei erfindungsgemäß Titanmischkatalysatoren mit Norbornen bei Temperatur von 195 K bis 373 K unter Normaldruck zusammengegeben werden, anschließend die Katalysatoralterung von 273 K bis 373 K während 2 bis 300 Minuten erfolgt und das Katalysatorfiltrat zur Copolymerisation eingesetzt wird.

Vorteilhafterweise erfolgt die Zusammengabe der Katalysatorkomponenten bei Temperaturen von 243 K bis 333 K. Die Norbornenkonzentration bei der Katalysatorformierung beträgt mit Vorteil 0,25 bis 5,00 mol/l.

Die Katalysatoralterung erfolgt vorteilhafterweise bei Temperaturen von 293 K bis 353 K.

Mit Vorteil beträgt die Alterungszeit bei der Katalysatorherstellung 5 bis 180 Minuten.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß bei der Norbornen-Äthylen-Copolymerisation die Polyäthylenbildung fast vollständig unterbleibt, wenn das Katalysatorfiltrat des aus Titansalzen, Aluminiumorganylen und Norbornen hergestellten Katalysators verwendet wird. Dies steht im Gegensatz zum bisher bekannten Stand der Technik, daß Katalysatorsuspensionen aus Titansalzen und Organoaluminiumverbindungen — mit Ausnahme von Biscyclopentadienyl-Titan-Komplexen und analogen Titanverbindungen — aus dem aktiven Feststoff und der inaktiven Lösung bestehen.

Überraschenderweise wurde weiterhin festgestellt, daß die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren wesentlich aktiver als ohne Norbornen behandelte sind, so daß die Polymerisation auch bei Temperaturen unter 293 K sehr schnell abläuft und daß ein feinteiliges, gut aufzuarbeitendes Norbornen-Äthylen-Copolymerisat entsteht.

Bei Verwendung der Katalysatorfiltrate entstehen Copolymerisate, die nach technologisch einfacher Wäsche mit Alkoholen oder Alkohol/Benzin-Gemischen einen so geringen Katalysatorrestgehalt aufweisen, daß daraus hergestellte Prüfplatten eine Transparenz von über 90% besitzen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Norbornen-Äthylen-Copolymerisate besitzen Dielektrizitätskonstanten unter 2,5, dielektrische Verlustfaktoren unter  $10^{-3}$  und elektrische Durchschlagsfestigkeiten bei 1-mm-Platten von 30 bis 45 kV/mm und teilweise für Polyolefine außergewöhnlich hohe Zugfestigkeiten von 60 bis 70 N/mm<sup>2</sup>.

Die Abtrennung der für die Norbornen-Äthylen-Copolymerisation inaktiven Feststoffe der hergestellten Katalysatorsuspension gelingt mit Hilfe üblicher inerten Filtersysteme unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit. Geeignet sind z. B. Glas-, Keramik- oder Metallfilter unterschiedlichster Bauart mit und ohne Filterhilfsmittel, wobei die Verwendung von Filterhilfsmitteln wegen der längeren Verwendbarkeit derartiger Filterkombinationen vorteilhaft ist.

Die Aktivität der Katalysatorfiltrate wird durch eine Vielzahl von Syntheseparametern bestimmt. Dazu gehören das Aluminium/Titan-Verhältnis, die Titankonzentration, die Temperatur bei der Mischung der Komponenten, die Temperatur der Katalysatoralterung und die Alterungszeit. Vorzugsweise werden für die Katalysatorherstellung das Aluminium/Titan-Verhältnis zwischen 2 und 10 gewählt, die Komponenten bei Temperaturen unter 293 K zusammengegeben und die Alterung bei Temperaturen zwischen 293 K und 373 K durchgeführt.

### Ausführungsbeispiel

#### Beispiel 1

2,5 mmol Titantetrachlorid als 1 molare Lösung in Heptan und 5 mmol Diäthylaluminiummonochlorid als 1 molare Lösung in Heptan werden bei 323 K zusammengegeben und bei dieser Temperatur 1 Stunde gerührt. Nach Zugabe von 40 mmol Norbornen als 80gew.-%ige Lösung in Heptan wird eine weitere Stunde bei 323 K gerührt.

Die Katalysatorsuspension wird über eine G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wird für die Norbornen-Äthylen-Copolymerisation eingesetzt.

Die Copolymerisation wird unter anaeroben Bedingungen bei 263 K in Heptan bei einer Norbornenkonzentration von 2 mol/l und einem Äthylenruck von  $10^5$  Pa durchgeführt. Bei einem Ansatzvolumen von 1 Liter wird eine Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit als Maß für die Katalysatoraktivität von  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erreicht.

Die Polymerisation wird mit 5 ml Methanol abgestoppt. Anschließend wird die Polymersuspension in Methanol gegossen, nach einer Verweilzeit von 2 Stunden abfiltriert und bei 373 K im Vakuum getrocknet.

#### Beispiel 2

Der Katalysator wird wie bei Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Anstelle von 5 mmol Diäthylaluminiummonochlorid werden jedoch 7,5 mmol eingesetzt.

Bei Verwendung dieser Katalysatorlösung für die Copolymerisation analog Beispiel 1, ergibt sich eine Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit von  $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

#### Beispiel 3

Der Katalysator wird analog Beispiel 1 mit 2,5 mmol Titantrichlorid, jedoch mit 12,5 mmol Diäthylaluminiummonochlorid und 20 mmol Norbornen hergestellt.

Die Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit bei Verwendung dieser Katalysatorlösung für die Copolymerisation analog Beispiel 1 beträgt  $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

#### Beispiel 4

Für die Katalysatorpräparation werden 2,5 mmol Titantrichlorid und 7,5 mmol Diäthylaluminiummonochlorid als Lösungen in Heptan bei 323 K so zusammengegeben, daß die Titantrichlorid-Konzentration 53 mmol/l beträgt. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei 323 K unter Rühren wird Norbornen in solchen Mengen zugesetzt, daß seine Konzentration 1 mol/l beträgt. Nach einer weiteren Stunde Reaktionszeit bei 323 K wird die Katalysatorlösung über eine Glasfritte abgesaugt und für die Copolymerisation von Norbornen mit Äthylen eingesetzt.

Die Copolymerisation erfolgt unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen. Die Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit als Maß für die Katalysatoraktivität beträgt  $1,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

#### Beispiel 5

Die Katalysatorpräparation erfolgt in der im Beispiel 4 angegebenen Weise jedoch so, daß die Titantrichlorid-Konzentration 155 mmol/l beträgt.

Bei Verwendung der so hergestellten Katalysatorlösung verläuft die Copolymerisation mit einer Geschwindigkeit von  $4,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

#### Beispiel 6

Die Herstellung des Katalysators erfolgt durch Zusammengabe von 1 mmol Titantrichlorid und 3 mmol Diäthylaluminiummonochlorid jeweils als n-Heptan-Lösung bei 273 K. Nach 5 Minuten wird soviel Norbornen zugesetzt, daß die Norbornenkonzentration 1 mol/l beträgt. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei 323 K wird die Katalysatorsuspension über eine Glasfritte mit Silicagel-Pulver filtriert und für die Norbornen-Äthylen-Copolymerisation analog Beispiel 1 eingesetzt.

Die Copolymerisation verläuft bei Einsatz der so hergestellten Katalysatorlösung mit einer Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit von  $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

#### Beispiel 7

Die Katalysatorlösung wird analog Beispiel 6 hergestellt. Der Norbornenzusatz erfolgt jedoch so, daß die Norbornenkonzentration 4 mol/l beträgt.

Bei Einsatz der so hergestellten Katalysatorlösung verringert sich die Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit gegenüber Beispiel 6 auf  $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

#### Beispiel 8

Für die Herstellung der Katalysatorlösung werden 2,5 mmol Titantrichlorid und 7,5 mmol Diäthylaluminiummonochlorid als 1 molare Hexanlösung bei 303 K zusammengegeben und 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden 8 mmol Norbornen als 80 gew.-%ige Lösung zugesetzt und 1 Stunde bei 323 K gerührt. Die abfiltrierte Katalysatorlösung wird für die Norbornen-Äthylen-Copolymerisation eingesetzt, die analog Beispiel 1, jedoch in Hexan durchgeführt wird. Die Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit beträgt  $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

#### Beispiel 9

2,5 mmol  $\text{TiCl}_4$  und 7,5 mmol Diäthylaluminiummonochlorid werden als 1 molare Hexanlösung bei 223 K zusammengegeben und 1 Stunde gerührt. Anschließend werden 8 mmol Norbornen als 80 gew.-%ige Lösung hinzugefügt und eine weitere Stunde bei 323 K gerührt. Nach Filtration wird die Katalysatorlösung für die Copolymerisation von Norbornen mit Äthylen analog Beispiel 8 eingesetzt.

Die Katalysatoraktivität wird bei dieser Synthese so gesteigert, daß die Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit  $10,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$  beträgt.

#### Beispiel 10

8 mmol Norbornen als 80 gew.-%ige Lösung in einem technischen Hexan, 1 mmol Titantrichlorid und 3 mmol Diäthylaluminiummonochlorid als jeweils 1 molare Lösungen in technischem Hexan werden bei 273 K zusammengegeben und 5 Minuten gerührt. Anschließend wird auf 323 K aufgeheizt und bei dieser Temperatur 15 Minuten unter Rühren gealtert. Nach Filtration über eine G4-Fritte wird die Katalysatorlösung für die Copolymerisation analog Beispiel 1 eingesetzt, wobei als Polymerisationsmedium ebenfalls technisches Hexan anstelle von Heptan verwendet wird.

Dabei beginnt die Copolymerisation mit einer Polymerisationsgeschwindigkeit von  $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Nach 1 Stunde wird die Polymerisatarausbeute von 90 g erhalten.

#### Beispiel 11

Der Katalysator wird wie im Beispiel 10 hergestellt. Die Alterungszeit beträgt jedoch 30 min bei 323 K.

Wird die Copolymerisation analog Beispiel 10 mit dem Katalysatorfiltrat durchgeführt, so beginnt sie mit einer Geschwindigkeit von  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und erreicht nach 1 Stunde einen Umsatz von 108 g.

#### Beispiel 12

Der Katalysator wird wie im Beispiel 10 hergestellt. Die Alterung dauert 2 Stunden bei 323 K. Die Copolymerisation analog Beispiel 10 verläuft in diesem Katalysatorfiltrat nur mit einer Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit von  $0,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Der Umsatz nach 1 Stunde ist auf 25 g reduziert.

#### Beispiel 13

mmol Titantetrachlorid und 3 mmol Diäthylaluminiummonochlorid als jeweils 1 molare Lösung in Heptan sowie 8 mmol Norbornen als 80 gew.-%ige Heptanlösung werden bei 273 K 5 Minuten gemischt, dann schnell auf 313 K aufgeheizt und bei dieser Temperatur 1 Stunde gealtert. Das Katalysatorfiltrat wird für die Copolymerisation analog Beispiel 1 eingesetzt. Die Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit beträgt  $2,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

#### Beispiel 14

Die Katalysatorpräparation erfolgt analog Beispiel 13, jedoch wird die Alterung 20 Minuten bei 333 K durchgeführt. Bei Einsatz des Katalysatorfiltrats verläuft die Copolymerisation analog Beispiel 1 mit einer Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit von  $1,87 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

#### Beispiel 15

Die Katalysatorherstellung wird analog Beispiel 13 durchgeführt. Die Alterung dauert jedoch nur 7 Minuten bei 353 K. Die Copolymerisation von Norbornen mit Äthylen analog Beispiel 1 beginnt bei Einsatz dieses Katalysatorfiltrats mit einer Geschwindigkeit von  $0,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .  
Alle nach den Ausführungsbeispielen hergestellten Copolymerisate besitzen einen Polyäthylengehalt von kleiner als 1 Gew.-%. Daraus hergestellte Preßplatten von 4 mm Dicke wiesen eine Transparenz von über 90% auf. Die Dielektrizitätskonstante beträgt 2,3. Der dielektrische Verlustfaktor  $\tan \delta$  ist  $4 \times 10^{-4}$ , und die Durchschlagsfestigkeit beträgt 40 bis 45 kV/mm. Die Zugfestigkeiten nach 4stündiger Polymerisationszeit liegen bei 60 bis 70 N/mm<sup>2</sup>.

1 / 1 WPAT: ©Derwent

- AN - 1986-285046 [44]  
 XA - C1986-123391  
 XP - N1986-212866  
 TI - Transparent ageing resistant norbornene-ethylene copolymers - obtd. from norbornene aged ziegler-natta catalyst filtrate  
 DC - A17 A85 X12  
 PA - (VELW ) VEB LEUNA-WERKE ULBRICHT W  
 IN - KOINZER J; LANGBEIN U; WURBS A  
 NP - 1  
 NC - 1  
 PN - DD-237070 A 19860702 DW1986-44 5p \*  
 AP: 1979DD-0211612 19790315  
 PR - 1979DD-0211612 19790315  
 IC - C08F-004/16 C08F-210/02  
 AB - DD-237070 A  
 Ageing-resistant norbornene-ethylene copolymers are produced using Ziegler-Natta catalysts comprising Ti salts  $TiX_4-n(OR)_n$  or  $TiX_3$ , X = halogen esp. Cl, Br or mixts. of these; R = alkyl, cycloalkyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl; n = 0-4; and organo Al cpds.  $AlR_3-mX_m$ ; R = H, alkyl, cycloalkyl, arylalkyl; X = halogen esp. Cl, Br, I or a ligand (OR) where R = alkyl, cycloalkyl, aryl, alkaryl or aralkyl; m = 1 or 2, by the process described in DD-PS-109224. The novel feature is the combined addn. of the mixed Ti catalyst with norbornene at 195-373K under normal pressure, ageing the catalyst at 273-373K for 2-300 mins. and using the catalyst filtrate for the copolymerisation. Pref. the catalyst compsns. are added at 243-333K, the norbornene concn. during catalyst formation is between 0.25-5.00 mol/l and the catalyst is aged at 293-353K for 5-180 mins.  
 USE/ADVANTAGE - The copolymers have improved purity and transparency, esp. useful for electrical electronic, fine mechanical and optical applications in blends with PE. The mixed catalyst produces low ethylene copolymer, free from haze, with good compatability with PE. Catalyst residues causing embrittlement are easily removed by simple washing with alcohols or petroleum fraction/alcohol mixts. improving the impact, shock, flexural and tensile properties, the dielectric strength and electrical breakdown resistance. (5pp Dwg.No.0/0)  
 MC - CPI: A02-A06B A04-G A04-G08  
 EPI: X12-E02B  
 UP - 1986-44